专题:环境污染与人体健康

Environmental Pollution and Human Health

加强高风险化学品全生命周期风险管控,促进环境友好型替代品研发

王亚韡^{1*} 梁 勇² 麻东慧^{1,3} 曹慧明² 赵利霞¹ 蔡亚岐¹ 江桂斌¹

- 1 中国科学院生态环境研究中心 北京 100085
- 2 江汉大学 环境与健康研究院 武汉 430056
- 3 中国科学院大学 资源与环境学院 北京 100049

摘要 化学品特别是高风险化学品污染所造成的环境与健康问题已经成为影响我国公众健康的危险因素,以及人民对美好生活追求的重要阻碍。如何在确保化学品为人类社会带来福祉的同时,最大限度地降低其对环境与人群健康的危害,是化学领域特别是环境化学领域亟待解决的问题。文章系统总结了全氟化合物等化学品的风险识别、风险防范、替代品研发及评估等最新研究进展;探讨了如何通过绿色化学手段,结合高风险化学品全生命周期的风险管控,实现从根源上降低环境风险;并论述了高风险化学品全生命周期的研究进展、发展方向和实施策略。

关键词 风险评估,替代品,绿色化学,全生命周期

DOI 10.16418/j.issn.1000-3045.20200924001

不计其数的化学品为人类社会带来便利和福利的 同时,也对社会和生态环境产生了危害和影响。最 初,人们对化学品带来的危害主要关注的是其在生 产、加工、储运和使用过程中产生的爆炸、急性毒性 等职业安全问题,及大规模泄露导致的公共危害事 件。随着科技的进步和人们安全意识的提升,化学品 的环境负荷及其持久性、生物累积性和潜在毒性风险 备受关注。为应对有毒有害化学品的全球性环境问 题,国际社会及各国政府制订了一系列关于有毒有害 化学品的国际公约和优先性风险管理政策法规,以限 制特定化学品的生产和使用。为了满足工业发展的 需求,被限制生产的化学品的相关替代品又被开发并 广泛使用。然而,在替代品开发方面存在新物质合成 与毒性及其风险评价相脱离的问题,使得部分拟生产 的替代品具有成为新环境污染物的隐患。"化学品污 染→替代→再污染"成为当前环境化学领域巨大的挑

*通讯作者

资助项目: 国家自然科学基金委杰出青年科学基金 (21625702)

修改稿收到日期: 2020年11月6日

战。

何种化学结构既能实现确定的产品性能,又能做 到环境剂量长期暴露和使用条件下低的健康风险,是 环境化学亟待解答的关键科学问题。在这样的挑战 下,化学品绿色开发的概念应运而生。化学品绿色开 发强调从化学品生产、堆存、运输、使用、排放和处 理处置全生命周期的风险分析、污染预警与削减,从 而实现从根源上防治污染的发生。

1 化学品绿色开发与风险防范

1.1 化学品概况及其环境健康风险

化学品是指经过人工技术的提纯、化学反应及混合过程生产出的、具有工业和商品特征的化学物质。由于其固有的物理、化学和生物反应活性(如燃烧性、化学稳定性和杀虫性等),化学品逐渐被广泛应用于农业、工业和社会生活的各个领域,为人类社会带来多种社会福利和经济价值。目前,全世界市场现有化学品已达1.64亿种以上,且每年至少有1000万种新开发化学品投入市场。化学品已成为人类衣、食、住、行不可或缺的材料和商品,其生产和消费仍然在持续增长。

然而,化学品在满足人类生产、生活需要的同时,也对社会和生态环境产生了影响和危害。自20世纪60年代开始,研究显示在南极和北极地区存在滴滴涕(DDT)等人工合成有毒化学品污染,且此类化学品具有"持久性、生物累积性和潜在毒性风险",可在自然环境中残留长达数十年,并能通过食物链在动物和人体内实现长期累积和放大。随着科研检测水平的提高,越来越多的人工化学品,如农药、塑料、洗涤剂、阻燃剂等有毒化学品被检测到已进入环境,且能引起鱼类、鸟类和哺乳类动物等生物的内分泌紊乱,影响生物甚至人类的生殖能力和发育。并且,这些物质在超痕量的剂量暴露时就可导致生物畸变,对生态系统和人类健康带来严重危害。例如,被国内外

环境科学家高度关注的典型污染物双酚A(BPA), 是一种高产量的化工产品,被广泛添加在塑料和环氧 树脂制品中, 普遍存在于空气、水和土壤等多种环境 介质,能够通过饮用水、空气粉尘吸入、皮肤接触等 方式进入人体从而造成严重的健康危害[1]。生物学实 验证明, BPA 具有内分泌干扰毒性[2], 对生殖系统和 动物的胚胎发育产生不利的影响,还会增加女性乳腺 癌的患病可能^[3]。流行病学调查分析表明, BPA 的累 积暴露与前列腺癌发病有着显著性的正向相关。在动 物模型研究中,也有报道指出 BPA 的暴露会导致小鼠 精子数量和运动能力的降低[4]。另一类典型环境持久 性污染物为全氟化合物(PFASs),它们是一类以烷 基链为骨架, 氢原子被氟原子部分或全部取代的有机 化合物; 具有表面张力小、黏度低、疏水、疏油的特 性,被广泛应用于化工、消防、建筑、机械和航天等 领域。但是, PFASs 分子中的高能 C-F 键使其性质稳 定,难以被水解、光解及生物降解,因此会在环境中 持久存在。在全球范围内不同环境介质中, PFASs 被 广泛检出;尤其是海域、地球"三极"等偏远地区的 广泛检出, 表明其已成为全球性污染物, 并引发了多 种环境问题[5]。其中,典型的化合物为全氟辛基磺酸 (PFOS),可在不同生物体甚至人体内检出;其半 衰期长、难代谢, 具有生物放大效应, 在食物链中的 浓度可随生物营养级的增加而显著增长等特性[6]。此 外, 毒理学研究表明, PFASs 可引起一系列毒性效应 结局,如肝脏毒性、生殖发育毒性、神经毒性和免疫 毒性等,同时与人体健康问题也存在一定关联[7,8]。这 些物质对人类和生态的暴露风险具有长期性、隐蔽性 和滞后性的特征,已构成全社会的公共健康风险和环 境安全危机。因此,强化化学品环境管理,从源头降 低化学品对生态和健康的风险尤为重要。

1.2 化学品管控与替代品隐患

有毒有害化学品是具有重要影响的全球性环境问 题,对其管控已成为国际社会的共识和挑战。各国政 府制订了一系列关于有毒有害化学品物质的国际公约和优先性风险管理政策法规。欧盟于 2011 年颁布了禁止在婴幼儿奶瓶中添加 BPA 的相关法律条文;其成员国也严格限制了 BPA 的应用范围,陆续禁止了 BPA 在多种食品包装材料中的使用^[9]。 2000 年,全球最大的PFASs 生产商 3M 公司协同美国国家环境保护局(EPA)停止对 PFOS 及其盐类和相关化合物的生产。 2009 年,《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》(以下简称《斯德哥尔摩公约》)正式将 PFOS 及其盐类列为新的持久性有机污染物,同意减少并最终禁止使用该类物质^[10]。 2016 年,美国食品药品监督管理局(FDA)规定不再将 3 种含有 PFOS 及其类似物的产品用作食品可接触材料。

为了避免因一些化学品,如 BPA、PFOS等被禁用 所带来的使用限制,多种相关替代品被开发,并广泛 地使用在多个工业领域。然而,这些替代品非但没有 解决 BPA、PFOS等带来的环境问题,反而引发了新的 甚至更严重的环境问题:① 替代品在环境介质甚至生 物体内的赋存水平呈现迅猛的上升趋势;② 由于替代 品与被禁用的母体化合物有着相似的结构,往往保留 着类似的毒性效应。

目前,BPA 替代物作为不同用途的添加品,在多种环境介质中被广泛检出。尤其是在室内灰尘、底泥、河流、土壤中的浓度水平与BPA类似甚至更高^[11,12]。大部分替代物与BPA 相比,有着相似的物理化学性质。例如,酚类结构所具有的水溶性,使其易进入环境水体,造成新的环境污染和危害。与此同时,PFOS 的替代产品更多。据不完全统计,截至 2018 年底,瑞典化学品管理局推测市场上存在 PFASs产品已超过 3 000 种。8 碳氟调聚磺酸(6:2 FTSA)可替代 PFOS 作为泡沫灭火剂的添加剂。而国外 3M、Asahi、Solvay等国际氟化工生产商提交了 50 余种 PFOS 潜在的替代品。但是,多数 PFOS 替代物仍保留类似 PFOS 的毒性效应特征,并在多种环

境介质中被检测出[13,14]。

2 我国化学品生产国情与绿色化学

2.1 过度管控弊大于利

面对与日俱增的化学品合成数量及其严峻的环境 危害与健康风险,为了规避开发与母体结构类似的替 代品所带来的"化学品污染→替代→再污染"的环境 问题, 西方国家逐渐加大化学品管控力度, 甚至提出 "一刀切"地将PFASs作为一类物质进行管控[15]。然 而,我们认为这是矫枉过正的举动,尤其是对于中国 这样的发展中工业大国, 若对 PFASs 施行"一刀切" 的管控措施, 以求一劳永逸地降低环境风险, 付出的 代价是不可估量的。① 我们不得不承认,某些化学品 具备的优良性能决定了其在很多领域的无可替代性。 PFASs 中 C-F 键特殊的化学惰性、疏水疏油性及表面 活性决定了其产品的性能优势。如果将PFASs这一类 化学品"一刀切"地进行管控,用不含C-F键的化学 品作为替代,则产品性能会大打折扣,甚至在某些 应用领域无法发挥作用。② 化学品的生产链是连续 的,下游产业受到摧毁将间接影响上游应用。例如, PFASs 末端原料的生产正受到《斯德哥尔摩公约》的 监管,全面限制这类原料的生产将大幅度推高其原料 成本甚至造成断供。③ 中国应立足于自身发展的实 际情况制定管控实施方案,而不是照搬西方的化学品 管理模式。西方发达国家因其工业革命的先发优势, 已经在替代品和替代技术方面垄断了大量的市场和专 利,而将大部分高耗能、高污染等化工实体产业转移 至像中国这样的发展中国家。

2.2 绿色化学的提出和思路

目前,我国化学品的管控陷入"不可忍、不可弃"的两难境地。与日俱增的化学品数量、低剂量长期暴露,以及化学物质的混合毒性作用,给化学品环境风险研究方法学提出了更高要求,带来更大的挑战。何种化学结构既能保障产品性能,又能做到环境

剂量长期暴露和使用条件下的低健康风险,是环境化 学亟待解答的关键科学问题。依赖现有的环境化学理 论与方法,无法完全实现对现存化学品乃至优先控制 工业试剂的环境风险评估。这一困境在替代产品的研 发和推出中更为突出。然而,解决这一难题需通盘考 虑化学品的生产、堆存、运输、使用、排放的方方面 面, 开发化学品全生命周期风险源识别和分类排序、 污染预警与削减的关键方法、技术,进而整合出适用 于我国国情的管理体系规范及框架。同时,绿色化学 采用新方法、新技术来减少危害人类健康及生态环境 的化学产品的生产和使用,开发更友好、生产过程更 符合绿色环保要求的化学产品。从最初的原料、试 剂、催化剂、溶剂到最终的产物及副产物上着手,这 不同于污染后再治理的思路, 而是通过把握好化学生 产的第一道关卡,实现从根源上防治污染的发生。降 低替代品的毒性与生物累积性、优化产品收率、消除 废弃物和减少生产过程中的能源消耗, 主要包括新合 成方法和路线、新的化学原料筛选、新的反应条件优 化,以及绿色产品研制与开发。

可见,绿色发展中所涉及的化学问题不仅仅是涉及环境化学、有机化学等化学学科需要解答的科学难题,还将推动物理学、材料科学、地学、环境毒理学、分子生物学、信息学等相关学科的进步与发展。绿色化学已成为当今国际化学科学研究的前沿,是具有明确的社会需求和科学目标的新兴交叉学科。绿色化学的思路是合理利用资源和能源以降低生产成本,并基于经济可持续发展的指导原则,达到从源头上消除污染的目的。其将传统的化学学科与资源环境的协同发展联系起来,更加强调化学的生态价值要求与实践。

3 化学品管控与绿色开发策略

系统地开发新型替代品,发挥产学研结合、多学 科攻关的优势,是我国现阶段迫切的需求。这不仅是 我国履行《斯德哥尔摩公约》的重大需求,也是《中华人民共和国履行〈关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约〉国家实施计划》所提出的重要任务。发展替代品和替代技术,不仅要考虑经济可行性和使用功效,还要考虑到环境可接受性,以及对生产者、使用者和消费者的安全性。加大对替代品和替代技术的支持,将为我国调整产业结构、促进清洁生产、发展循环经济和建设环境友好型社会提供又一新的契机。

因此,在充分认识已有化学品风险的基础之上, 从生产源头开始管控其风险,同时关注和减少在使 用、废弃过程中的潜在风险,将实现对此类化合物整 个生命周期风险的削减与控制。只有将风险意识和生 命周期管理结合起来,才能有效实现对高风险化学品 的管理。这不仅是保障生态安全和人群健康的关键环 节,也是突破发达国家绿色贸易壁垒和发展经济的重 大国家需求。环境与绿色发展中的化学基础科学问题 包括化学污染物识别、污染削减与修复、化学污染源 头控制、毒性效应评价、环境与健康、发展循环经济 等一系列物理、化学、化工、数学、信息学、材料、 生物、医学等多学科的前沿交叉。在此提出 4 条高风 险化学品管控与绿色开发策略。

(1) 污染快速识别、诊断与生态/环境风险预警。针对污染物快速识别与风险预警,需要开发环境中污染物的高通量、快速识别及源解析技术,绿色污染控制技术及固废循环利用技术,高风险化学品的全生命周期环境风险分析及环境友好替代品的筛查技术,发展基于前人经验大数据的化学设计、制备、使用和环境安全评价及信息的分布式存储、识别和加密使用技术,以及基于结构依赖、组学和生物学通路的化学品预测毒理学技术等。通过识别典型环境污染关键毒性成分,解析其环境转化机制,建立其来源甄别和人群暴露评估方法;寻找并利用各类生物标志物,阐明污染物对关键信号通路的扰动作用,诠释区域关键污染物的毒性效应机制;揭示区域污染可能诱发的

机体损伤作用机理, 提出科学的减排、治理和健康风险阻断合理化建议,并提供技术支撑。

- (2) 化学品全生命周期分析及风险评估。在宏观 机制上,开展污染物的全球长距离跨境迁移研究;在 污染物的环境微界面行为研究方面,发展环境微界面 原位表征关键技术,实现对微界面结构形貌、自由基 链反应及其中间体瞬态的连续观测,解析典型污染物 在不同界面过程的微观分配行为及分子机制, 明确影 响污染物在多环境介质中持留的关键物理化学因子; 在多环境介质中污染物的环境转化机制方面, 开展污 染物在不同介质中的生物转化、微生物转化、光化学 转化、金属甲基化、价态转化等分子转化机制,明确 污染物全生命周期过程中的迁移转化机制及最终的归 趋。研究化学品在生产、使用场景及其最终进入环境 等全生命周期过程中在不同介质的分配行为与规律, 以及适合不同学科确信度需求的风险源识别和分类排 序方法。在化学品生产、使用、处置等整个生命周期 对其风险进行管控。同时,从政府管理层面应对化学 品的风险管理给予充分重视,需要借鉴发达国家在管 控方面的成熟、完善的法律法规政策,建立一套适合 我国国情的整体性风险评估方案。
- (3)基于人工智能和大数据分析的绿色化学品的 开发。面对日益严峻的替代生物测试挑战,需要发展 高通量体外毒性测试技术和预测及转化毒理学方法, 重点解决测试流程和分析方法的标准化、体外测试结 果向活体毒性终点的转化、联合多组学技术的系统毒 理学评价、组学复合污染评价等关键技术。结合人工 智能和自动化技术,开发大规模化学品的毒性测试 和优先化筛选体系,进一步推动化学品管理和风险防 控。结合领域云、区块链,以及深度学习等人工智能 技术,有望给污染防控与风险预警带来颠覆性的技术 发展和理论升级。此外,基于人工智能的深度学习系 统可从一个化合物的结构设计开始,提出绿色化学合 成的方案,以及理论评估得到的替代产品所具有的环

境持久性、毒性靶点与毒性效应及其健康危害风险。 从源头减少对环境和生物体具有潜在危害的替代品的 合成、生产和排放,为环境友好型替代品的安全设计 提供虚拟筛查。

(4) 加快加强化学品环境管理立法体系建设。 目前,我国已经是全球化学品生产和消费的大国。 国际上对化学品的管理思路及立法已经逐步从危害管 理过渡到风险管理, 但我国还是有害性的化学品管理 模式。虽然从立法和管理层面上我们已经有《危害化 学品安全管理条例》和《新化学物质环境管理登记办 法》,但这远远不能满足对化学品环境管理的现实需 求。建议从国家层面上完善基于风险管理的化学品立 法,填补法制空白;加强化学品风险评估基础研究及 体系建设, 积极推进我国有关环境污染物的分析实验 室及环境领域"优良实验室规范" (Good Laboratory Practice, GLP) 实验室的建设和认证工作; 建立风险 管控协调机制,加强部门之间的沟通合作;促进企业 的主动参与及自主管理,建立化学品污染责任保险制 度;加强化学品管理及环境风险评估的信息公开,提 高公众环境管理意识,实现全民参与的化学品管理体 系建设, 以最终降低化学品带来的环境损害和人群健 康风险。

参考文献

- 1 Chen D, Kannan K, Tan H L, et al. Bisphenol analogues other than BPA: Environmental occurrence, human exposure, and toxicity—A review. Environmental Science & Technology, 2016, 50(11): 5438-5453.
- 2 Moreman J, Lee O, Trznadel M, et al. Acute toxicity, teratogenic, and estrogenic effects of bisphenol A and its alternative replacements bisphenol S, bisphenol F, and bisphenol AF in zebrafish embryo-larvae. Environmental Science & Technology, 2017, 51(21): 12796-12805.
- 3 Castillo-Sanchez R, Ramirez-Ricardo J, Martinez-Baeza

- E, et al. Bisphenol A induces focal adhesions assembly and activation of FAK, Src and ERK2 via GPER in MDA-MB-231 breast cancer cells. Toxicology in Vitro, 2020, 66: 104871.
- 4 Di Pietro P, D'Auria R, Viggiano A, et al. Bisphenol A induces DNA damage in cells exerting immune surveillance functions at peripheral and central level. Chemosphere, 2020, 254: 126819.
- 5 Wang Z Y, DeWitt J C, Higgins C P, et al. A never-ending story of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs)? Environmental Science & Technology, 2017, 51(5): 2508-2518.
- 6 Conder J M, Hoke R A, Wolf W D, et al. Are PFCAs bioaccumulative? A critical review and comparison with regulatory criteria and persistent lipophilic compounds. Environmental Science & Technology, 2008, 42(4): 995-1003.
- 7 罗聪聪, 林佩娟, 杨育妮, 等. 全氟及多氟类化合物与卵巢癌关系的研究进展. 国际妇产科学杂志, 2019, 46(6): 674-678.
- 8 张宏娜, 温蓓, 张淑贞. 全氟和多氟烷基化合物异构体的分析方法、环境行为和生物效应研究进展. 环境化学, 2019, 38(1): 42-50.
- 9 The European Commission. Commission Regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food. [2011-01-15]. https:// eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32 011R0010&qid=1604892819501.

- 10 Stockholm Convention. Governments unite to step-up reduction on global DDT reliance and add nine new chemicals under international treaty. [2009-05-09]. http://chm.pops.int/Convention/Pressrelease/COP4Geneva8May2009/tabid/542/language/en-US/Default.aspx.
- 11 Ijaz S, Ullah A, Shaheen G, et al. Exposure of BPA and its alternatives like BPB, BPF, and BPS impair subsequent reproductive potentials in adult female Sprague Dawley rats.

 Toxicology Mechanisms and Methods, 2019, 30: 60-72.
- 12 Pelch K, Wignall J A, Goldstone A E, et al. A scoping review of the health and toxicological activity of bisphenol A (BPA) structural analogues and functional alternatives. Toxicology, 2019, 424: 152235.
- 13 Nian M, Luo K, Luo F, et al. Association between prenatal exposure to PFAS and fetal sex hormones: Are the short-chain PFAS safer? Environmental Science & Technology, 2020, 54(13): 8291-8299.
- 14 Zhang H X, Zhou X J, Sheng N, et al. Subchronic hepatotoxicity effects of 6:2 chlorinated polyfluorinated ether sulfonate (6:2 Cl-PFESA), a novel perfluorooctanesulfonate (PFOS) alternative, on adult male mice. Environmental Science & Technology, 2018, 52(21): 12809-12818.
- 15 Kwiatkowski C F, Andrews D Q, Birnbaum L S, et al. Scientific basis for managing PFAS as a chemical class. Environmental Science & Technology Letters, 2020, 7(8): 532-543.

Strengthen Risk Management and Control of High-risk Chemicals, Promote Development of Environmentally Friendly Alternatives

WANG Yawei^{1*} LIANG Yong² MA Donghui^{1,3} CAO Huiming² ZHAO Lixia¹ CAI Yaqi¹ JIANG Guibin¹

- (1 Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China;
 - 2 Institute of Environment and Health, Jianghan University, Wuhan 430056, China;
- 3 College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract Environmental and health problems caused by chemical pollution, especially high-risk chemical pollution, have become an important factor affecting the public health. How to ensure that chemicals bring well-being to human society, while ensuring that they minimize their harm to the environment and human health, is a problem that needs to be solved urgently in the field of chemistry, especially environmental chemistry. This article summarizes the latest research progress in the risk identification, risk prevention, alternative research and development and evaluation of perfluorinated compounds and other substances, and systematically explores how to use green chemistry, combined with the risk management and control, to decrease the risk of the high-risk chemicals during their entire life cycle. The article also discusses the research progress, development direction, and future development of high-risk chemicals throughout the life cycle.

Keywords risk assessment, alternatives, green chemistry, life cycle



王亚韡 中国科学院生态环境研究中心环境化学与生态毒理学国家重点实验室副主任、研究员、博士生导师。中国环境科学学会环境化学分会主任委员,中国化学会环境化学专业委员会委员兼秘书,《环境化学》编委。研究方向:新持久性有机污染物的分析方法学及环境行为研究。E-mail: ywwang@rcees.ac.cn

WANG Yawei Deputy Director of the State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Chairman of the Environmental Chemistry Branch of the Chinese Society of Environmental Sciences, and member of the Environmental Chemistry Professional Committee of the Chinese Chemical

Society. His research direction covers the analysis methodology and environmental behavior of new persistent organic pollutants.

E-mail: ywwang@rcees.ac.cn

■责任编辑: 岳凌生